

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

平2-176459

⑬ Int. Cl. 5

G 01 N 27/62  
30/72

識別記号 庁内整理番号

X 6860-2G  
C 7621-2G

⑭ 公開 平成2年(1990)7月9日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 液体クロマトグラフ・質量分析装置

⑯ 特願 昭63-332977

⑰ 出願 昭63(1988)12月27日

⑱ 発明者 白土 勝 章 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地 株式会社島津製作所三條工場内

⑲ 出願人 株式会社島津製作所 京都府京都市中京区西ノ京桑原町1番地

⑳ 代理人 弁理士 県 浩介

明細書

1. 発明の名称

液体クロマトグラフ・質量分析装置

2. 特許請求の範囲

液体クロマトグラフのカラムにペーパライザを介して接続される試料イオン化室と、このイオン化室より導入されたイオンを飛行時間型質量分析法により質量分析する質量分析手段となり、上記イオン化室に試料にレーザを照射するレーザ照射手段、試料をイオン化する電子を放射するフィラメント、ディスチャージイオン化法により試料をイオン化するディスチャージ電極等を付設して、サーモスプレイ法、電子衝撃イオン化法、化学イオン化法、ディスチャージイオン化法、レーザイオン化法等の各種イオン化法を選択実施可能とし、上記イオン化室と質量分析手段との間にイオンビーム偏向電極を配置して質量分析空間に入射するイオンビームをパルス交調することを可能にしたことを特徴とする液体クロマトグラフ・質量分析装置。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、液体クロマトグラフ・質量分析装置 (LC-MS) に関する。

(従来の技術)

LC-MSにおいて、流出溶液をイオン化する方法として、流出溶液を気化させた後、フィラメントから放出される電子を試料ガス或は反応ガス分子に衝突させる電子衝撃イオン化法或は化学イオン化法、電圧を印加した電極先端に形成されるコロナ放電によりイオン化させるディスチャージイオン化法、LCからの試料溶液を加熱した細管を通り、摩擦によるイオン化と蒸発と同時にを行うサーモスプレイイオン化法がある。他方イオンの飛行時間差により質量分析を行う飛行時間型質量分析法はイオン検出効率が良く高感度が得られるので最近よく用いられるようになってきたが、この場合超短時間で試料を一時にイオン化する必要があり、上記いずれの方式においてもこのようなパルスイオン化は難しく、飛行時間型質量分析

装置では、パルスイオン化が可能な方式としてレーザ照射イオン化法が用いられている。しかし、レーザイオン化方式ではイオン化できる試料が限定されると云う問題がある。

## (発明が解決しようとする課題)

本発明は、飛行時間型質量分析装置で多種のイオン化方式を適用可能にして、分析可能な試料範囲を拡大しようとする目的とする。

## (課題を解決するための手段)

液体クロマトグラフのカラムにペーパライザを介して接続される試料イオン化室と、このイオン化室より導入されたイオンを飛行時間型質量分析法により質量分析する質量分析手段との間に、上記イオン化室に試料にレーザを照射するレーザ照射手段、試料をイオン化する電子を放射するフィラメント、ディスチャージイオン化法により試料をイオン化するディスチャージ電極等を付設して、サーモスプレイ法、電子衝撃イオン化法、化学イオン化法、ディスチャージイオン化法、レーザイオン化法等の各種イオン化法を選択実施可能

とし、上記イオン化室と質量分析手段との間にイオンビーム偏向電極を配置して質量分析空間に入射するイオンビームをパルス変調することを可能にした。

## (作用)

飛行時間型の質量分析装置は、印加した電圧とガスの電荷によって与えられるエネルギーによって、イオンガスを同時に加速させた時に、質量が大きい程加速される速度が小さく、検出器に到達するまでにかかる時間が長くなると云うことを利用して、イオンガスが検出器に到達する時間によって、イオン化ガスの質量を分析しようとするものである。従って、分析精度はできるだけ多くのイオンガスに如何に同時に加速するかによって決定される。従って、分析精度を向上させるためには狭い空間内の試料を如何に集中的にイオン化させるかと云うことが問題になる。本発明はサーモスプレイ法、電子衝撃イオン化法、化学イオン化法、ディスチャージイオン化法、レーザイオン化法等の各種イオン化法を行う各種のイオン化手段

を設置し、試料により夫々適したイオン化法を選択可能にしようとするものである。しかし、レーザイオン化法以外は試料を極短時間でパルス的にイオン化することが難しい。そこで本発明においては、上記イオン化室と質量分析手段との間にイオンビーム偏向電極を配置し、イオン化室で各種のイオン化法でイオン化されたイオンを上記偏向電極間を通過させるようにし、分析する場合だけ偏向電極の電圧を極短時間カットし、質量分析空間に入射するイオンビームをパルス変調するようにした。このことにより、試料によって適宜なイオン化法を選択することが可能となり、試料に最適なイオン化法を用いて飛行時間型質量分析できるようになった。

## (実施例)

図に本発明の一実施例を示す。図において、Iはイオン化室で、1はJ-Cから流出してくる試料溶液を加熱気化するペーパライザで、内径の異なるものを用いることにより、摩擦によるイオン化も併せ行うサーモスプレーイオン化用プローブと

交換可能である。2はレーザ鏡でレーザ光を窓3を透過してペーパライザ1から出てくる試料溶液に集中照射することにより、試料溶液を気化すると共にイオン化するか或は気化された試料ガスをイオン化する。レーザ光の照射位置はできるだけペーパライザ出口近傍が良い。4は電子を試料ガスに衝突させ試料ガスをイオン化するフィラメントでイオン化室Iに対し負電圧が印加される。5はコロナ放電により試料ガスをイオン化させるディスチャージ電極、6はイオンを導入口6より押出しリベラ電極、7はイオン化室Iでイオン化されイオン化室Iから導入口6を通して押出された試料ガスイオンを飛行時間型質量分析器M内に導入するイオン導入収束レンズ系、8は偏向電極で通常は電圧を印加して導入されたイオンガスを偏向して質量分析器にイオンガスが入射しないようにしておき、飛行時間型質量分析器で分析を行う時だけ、極短時間電圧をカットして質量分析器にイオンガスを導入するようにしている。9はイオンガスを加速させる加速電極、10はイオンガス

を検出する検出器である。

測定動作について説明を行う。レーザ光のみでイオン化する時は、レーザ光をパルス的にベーパライザ1の出射開口付近に照射し、ベーパライザ1から放出する試料溶液をイオン化する。レーザ光によりイオン化された試料ガスはイオン導入収束レンズ系7により、導入口6から偏向電極8の間を通過し質量分析空間に入射される。この場合偏向電極9は測定中カットしておき、レーザ発光の時点を基準にして検出器10の出力信号のタイミングを測定することにより、飛行時間方式の質量分析が行われる。このようにレーザイオン化法を用いた場合は、導入してきたイオンガスが全部質量分析器に入射するようにしておいても良いが、分析精度をより向上させるためにはレーザ発光と同期させて適当なおくれ時間をとり、偏向電極9をパルス的にカットした方が良い。導入口6より入射したイオンガスは加速電極9で加速される。

質量数m、電荷をZ、印加電圧Vとすると、イオンが加速される速度vは、

$$v = \sqrt{2 Z V / m}$$

となり、v/mの大きいイオンから順に検出器で検出されることとなり、検出時間によって質量分析を行う。

ベーパライザ1、フィラメント4及びディスチャージ電極5等を用いて試料をイオン化する時は、イオン化は連続的に行われる所以、偏向電極8の電圧をパルス的にカットし、イオン化された試料ガスをパルス交調して質量分析器に短時間の間だけ入射させる。

#### (発明の効果)

試料により夫々適したイオン化法があるが、本発明によれば、多種のイオン化法を選択でき、從って材料の種類の制限なしに高感度の飛行時間型質量分析を利用ることができ、測定精度及び感度が向上した。

#### 4. 図面の簡単な説明

図は本発明の一実施例の構成図である。

I…イオン化室、M…飛行時間型質量分析器、R…リベラ電極、1…ベーパライザ、2…レーザ銃

、3…窓、4…フィラメント、5…ディスチャージ電極、6…導入口、7…イオン導入収束レンズ系、8…偏向電極、9…加速電極、10…検出器

代理人弁理士 須 浩 介

